



AUSLEGESCHRIFT 1 150 205

T 19269 IV d/39 c

ANMELDETAG: 12. NOVEMBER 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 12. JUNI 1963

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von endgruppenmodifizierten Butadienpolymerisaten durch Polymerisation von Butadien mit als Endgruppen eintretenden Startern und Modifikatoren mit Bis-Typ-Struktur.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung flüssiger Butadienpolymerisate eines Molekulargewichts von 500 bis 15 000 sowohl als freie Radikale bildende Starter als auch als Modifikator solche Verbindungen mit Bis-Typ-Struktur verwendet werden, die endständig Carboxylgruppen aufweisen.

Die erfindungsgemäß hergestellten aushärtbaren Polymeren sind Additionspolymere von mittlerem Molekulargewicht, wobei die Moleküle an den Enden reaktionsfähige Gruppen haben. Die Eigenschaften dieser Polymeren sind im wesentlichen die gleichen wie diejenigen langkettiger Polymerer, jedoch gestattet die Gegenwart reaktionsfähiger Endgruppen die weitere Polymerisation der Polymeren durch Aushärtungsreaktionen. Die erfindungsgemäß hergestellten aushärtbaren flüssigen Polymeren werden verwendet zum Imprägnieren, Spritzen, Gießen und für andere technische Verfahren, bei welchen gerade flüssige Polymeren mit Vorteil zu verwenden sind. Beispielsweise können die Stoffe nach dem Imprägnieren bzw. Durchtränken oder nach dem Gießen leicht zu festen, schwer schmelzbaren polymeren Produkten von hohem Molekulargewicht ausgehärtet werden.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polymerisate mit reaktionsfähigen, funktionellen Endgruppen besitzen im wesentlichen die Eigenschaften von Butadienpolymerisaten ohne funktionelle endständige Gruppen; außerdem haben sie aber auch noch andere Kennzeichen, welche ihre Überlegenheit gegenüber den bisher bekannten Stoffen dieser Art erweisen. Insbesondere führt das beanspruchte Polymerisationsverfahren zu Stoffen, welche ausgezeichnete Kennwerte bei niedrigen Temperaturen aufweisen.

Die Polymerisation des Butadiens erfolgt gemäß der vorliegenden Erfindung durch freie Radikale. Dabei ergibt das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ein durch 1,4-Addition gebildetes, im wesentlichen lineares Polymerisat, das nur einen geringen Prozentsatz an die Hauptpolymerisatkette angehängter Vinylgruppen hat. Beispielsweise enthalten diese Polybutadiene nur etwa 20% monomeren Butadiens, das durch 1,2-Addition polymerisiert worden ist. Bei anderen Verfahren, z. B. der Natrium- oder Ionenpolymerisation von Butadien, treten 50 bis 75% monomeren Butadiens unter 1,2-Addition in die Polymerenkette ein, wobei man eine entsprechend große

Verfahren zur Herstellung
von endgruppenmodifizierten
Butadienpolymerisaten

Anmelder:

Thiokol Chemical Corporation,
Bristol, Pa. (V. St. A.)

Vertreter: Dr. M. Eule

und Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. J. Berg,
Patentanwälte, München 13, Kurfürstenplatz 2

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 13. November 1959 (Nr. 852 618)

Morris Benjamin Berenbaum

und Riad Hilmy Gobran, Levittown, Pa. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

Anzahl von Vinylseitengruppen erhält. Man nimmt an, daß das Fehlen angehängter Gruppen in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten fertigen polymeren Massen das ausgezeichnete Verhalten der Polymeren bei niedrigen Temperaturen herbeiführt. Beispielsweise haben die erfindungsgemäß hergestellten Polybutadiene eine $G_{10\,000}$ (d. h. die Temperatur, bei welcher der Torsionsmodul einer Stange von 1 Quadratzoll Querschnitt gleich rund 700 kg/cm² ist) von etwa -76°C , welcher Wert unter dem Wert liegt, der bei den üblichen Polybutadienen festgestellt wurde. Bei Arbeiten unter niedrigen Temperaturen und Verwendung dieser Polymerisate ist ein solch niedriger Wert von $G_{10\,000}$ — der sich dem Sprödigkeitspunkt (T_g) bzw. der Kältefestigkeit des Polymerisats nähert — von erheblicher Bedeutung. Die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren behalten nämlich auch bei niedrigen Temperaturen ihre Biegsamkeit bei und sind deshalb für Verwendungszwecke, bei denen eine niedrige Temperatur vorherrscht, besonders erwünscht.

Die Einführung der endständigen Carboxylgruppen in die Polymeren erfolgt durch die Einleitung der Polymerisation des Butadiens unter Verwendung eines dissoziierbaren Starterreagens, welches Carboxylgruppen enthält. Durch die Aufspaltung des Starterreagens, beispielsweise auf thermischem Wege, erhält man mehrere freie Radikale, jedes derselben

mit einer Carboxylgruppe. Diese Radikale leiten nun die Polymerisation des Monomeren ein durch eine Reaktion mit demselben, wobei der Kern einer polymeren Kette mit einer Carboxylgruppe gebildet wird. Die Verlängerung der Kette erfolgt durch die Reaktion dieses Kettenkerns mit weiteren Molekülen des Monomeren. Im Gemisch befindet sich ferner ein bifunktioneller Modifikator oder Kettenlängenregler.

Der Abbruch der polymeren Kette und die anschließende Ausscheidung freier Radikale kann mittels einer Anzahl verschiedener Reaktionen erfolgen. Beispielsweise kann die Polymerenkette durch die Reaktion mit einer anderen, von dem Starter abgeleiteten freien Radikal-Endgruppe abgebrochen werden. Das resultierende Polymerisat hat dann zwei funktionelle endständige Carboxylgruppen, die sich von dem freien Radikalstarter ableiten. Ebenso kann die Polymerenkette aber auch mit dem bei einer Kettenabbruchreaktion vorhandenen Modifikator umgesetzt werden. Der verwendete Modifikator hat ebenfalls Carboxylgruppen, und in diesem Falle besitzt dann die Polymerenkette Endgruppen, die sich sowohl von dem Starter als auch von dem Modifikator ableiten. Der hierbei gewählte Modifikator ist ein solcher, welcher bei der Reaktion mit einer freien Radikalpolymerenkette ein freies Radikal erzeugt, und der erzeugte freie Radikalanteil des Modifikators kann nun die weitere Polymerisation durch Bildung des Kerns neuer Polymerenkette einleiten. Beide Polymerenkette können auch durch Reaktion miteinander abgebrochen werden. In jedem dieser Fälle, mit welchen die Möglichkeiten für eine Reaktion keineswegs erschöpft sind, hat das dabei gebildete polymere Molekül zwei funktionelle, endständige Carboxylgruppen, die sich entweder von dem vorhandenen Starter oder von dem bifunktionellen Modifikator bzw. Kettenlängenregler ableiten. Die Endketten des Polymerisates

stammen deshalb entweder nur vom Starter oder nur vom Modifikator der auch von beiden zugleich.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können zahlreiche freie Radikalstarter verwendet werden, wobei die einzige Bedingung die ist, daß sie die erforderlichen funktionellen Carboxylgruppen besitzen. Sie müssen natürlich auch eine angemessene Fähigkeit haben, freie Radikale zu erzeugen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Startersubstanz eine ω , ω' -Azo-bis-(ω -cyanalkancarbonsäure) und als Modifikator eine ω , ω' -Dithio-bis-(alkancarbonsäure) verwendet. Besonders bewährt hat sich dabei als Startersubstanz 4,4'-Azo-bis-(cyanvaleriansäure) und als Modifikator Dithiodibuttersäure.

Die für die Erfindung besonders geeigneten Disulfide sind demgemäß Dithioverbindungen der niederen Glieder der aliphatischen Reihe ω -substituierter funktioneller Gruppen der beschriebenen Art. Stoffe dieser Art sind beispielsweise die niederen Dithioalkansäuren, wie die erwähnte

Dithiodibuttersäure (DTDB)



Dithiodipropionsäure

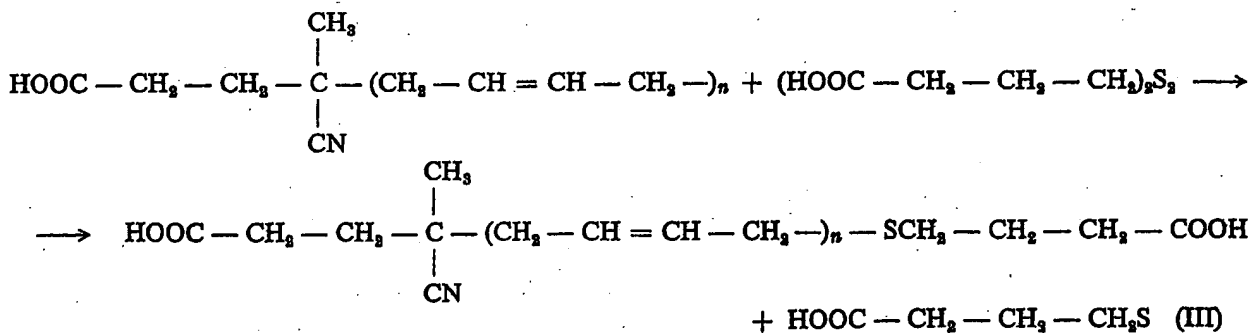
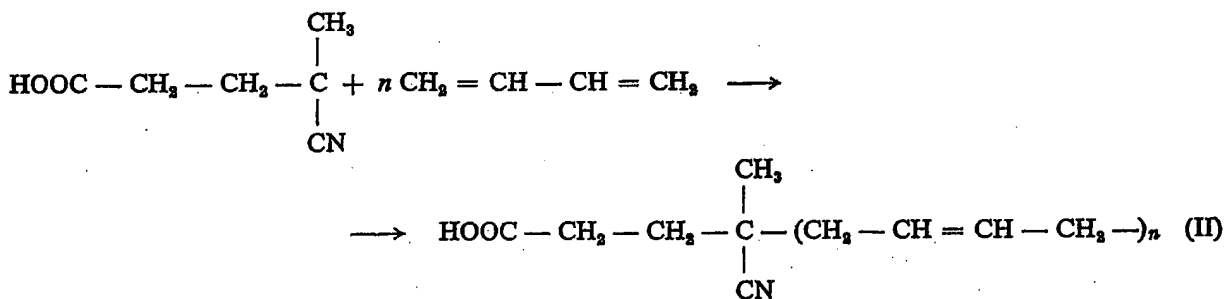
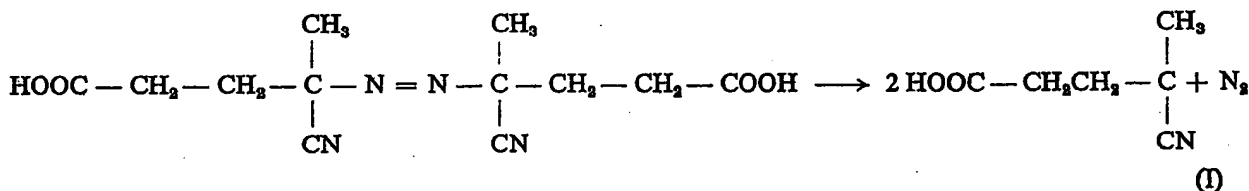


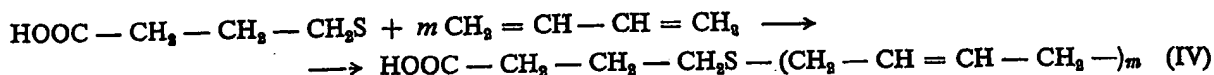
und die

Dithiodipropionsäure

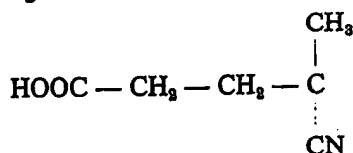


Verwendet man beispielsweise 4,4'-Azo-bis-(4-cyan-valeriansäure) als Startersubstanz, Dithiodibuttersäure als Modifikator und Butadien als Monomeres, dann können die Reaktionen für die Einleitung der Polymerisation und für das fortschreitende Wachstum der Ketten durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:





Bei der Reaktion I zersetzt sich der Azo-Starter unter Bildung des freien Radikals



Diese Reaktion ist die erste, bei welcher freie Radikale erzeugt werden. Die Polymerisation wird also durch die Gegenwart eines freien Radikals eingeleitet, und die Anzahl der vorhandenen freien Radikale bestimmt die Anzahl der wachsenden Ketten in der Reaktion. Eine geringe Startermenge ergibt verhältnismäßig wenige freie Radikale und daher eine langsamere Reaktion. Umgekehrt führt eine große Startermenge zu einer schnelleren Reaktion. Durch die Verwendung eines Modifikators können im Verlauf der Reaktion auch andere reaktionsfähige freie Radikale hinzugesetzt werden. Die Anzahl der wachsenden Ketten kann also durch die Menge der verwendeten Startersubstanz bestimmt werden. Die Polymerisationsreaktion kann aber auch durch die Verwendung eines Modifikators vorgetrieben werden, welcher die Kette der freien Radikale fortsetzt, selbst nach dem Abbruch der Polymerisation in einer einzelnen Kette. Bei der Wahl des Verhältnisses der Menge der Startersubstanz zu der Menge des nutzbaren Modifikators hat man eine beträchtliche Freiheit, und man verfügt infolgedessen über ein Mittel zur Regelung sowohl der Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Polymerkettenlänge. Beispielsweise wird eine hohe Konzentration des Kettenlängenreglers Stoffe von niedrigerem Molekulargewicht ergeben.

Die Gleichung II zeigt die Reaktion des freien Radikals der Startersubstanz mit dem monomeren Butadien. Man sieht, daß die Reaktion einer der Doppelbindungen des Butadiens erforderlich ist, um die Kette zu erzeugen, und daß die andere Bindung im allgemeinen nach den mittleren Kohlenstoffatomen zu verschoben wird. n ist die Zahl, welche den Durchschnitt der Butadien-Grundbausteine, welche vor dem Abbruch der Kette polymerisieren, anzeigt.

Die Gleichung III zeigt die Reaktion der wachsenden Polymerenkette mit dem Modifikator. Bei dieser Reaktion wird der Modifikator an dem Disulfidglied gespalten, um mit dem freien Radikal-Polymeren in Reaktion zu treten, wobei sowohl ein polymeres Molekül mit einer funktionellen endständigen Gruppe

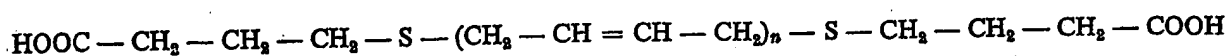
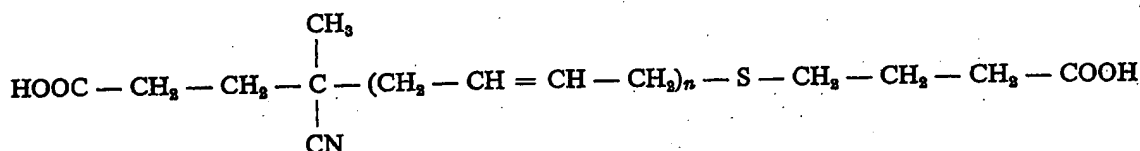
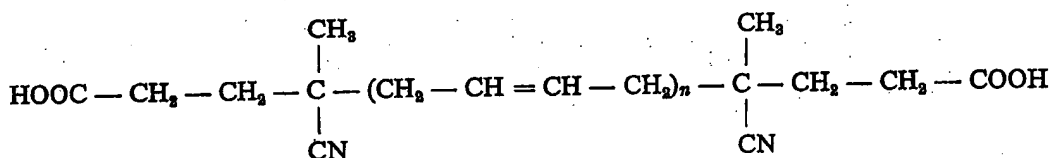
als auch ein neues funktionelles freies Radikal, welches in der Lage ist, die Kettenpolymerisation fortzusetzen, erzeugt werden.

Die Gleichung IV zeigt die Reaktion zwischen dem von dem Modifikator erzeugten freien Radikal und weiteren Grundbausteinen des monomeren Butadiens, wobei eine wachsende Polymerenkette, welche die Modifikator-Endgruppe enthält, und ein noch wachsendes Polybutadienradikal erzeugt werden. Dieses Radikal kann dann die bereits beschriebenen Verfahrensstufen wiederholen.

Die hier angegebenen Reaktionen dienen natürlich nur zur Erläuterung. Anstatt der 4,4'-Azo-bis-(4-cyan-valeriansäure) können auch andere Startersubstanzen mit einer aktiven endständigen Carboxylgruppe, wie sie oben angegeben wurden, verwendet werden.

Die Beendigung der Polymerisation findet beispielsweise dann statt, sobald eine wachsende Kette mit einem Modifikatormolekül zur Reaktion gelangt. Wie bereits vorher angegeben wurde, wird die Bildung einer neuen Kette eingeleitet, die weiter wächst, so daß die Reaktion, wenn auch die Bildung eines polymeren Moleküls fertig abgeschlossen ist, damit noch nicht abgebrochen ist. Wenn jedoch zwei freie Radikale miteinander in Reaktion treten, dann wird kein weiteres freies Radikal erzeugt, um die Kette fortzupflanzen, und es tritt ein Abbruch der Reaktion ein. Beispielsweise können das Starterradikal der Reaktion I und das Polymerenradikal der Reaktion II bei ihrer Reaktion miteinander einen Abbruch verursachen, indem sie ein Molekül erzeugen, welches an jedem Ende der Polymerenkette gleiche Starterradikale hat. Ebenso kann die Reaktion IV durch die Reaktion mit einem freien Starterradikal oder mit einem freien Radikal des Modifikators abgebrochen werden. Auch zwei freie Radikale wachsender Polymerketten des in den Reaktionen II und IV beschriebenen Typs können miteinander gekuppelt werden, um einen Abbruch der Polymerisation zu bewirken. Da jedoch der Molekulargewichtsbereich der erfindungsgemäß hergestellten Produkte verhältnismäßig schmal ist, tritt diese Reaktion augenscheinlich nur in beschränktem Umfange auf.

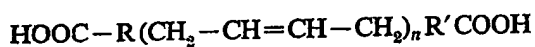
Aus einer Betrachtung der möglichen Abbruchreaktionen geht klar hervor, daß drei Typen von Molekülen — auf die Endgruppen bezogen — erzeugt werden können, die durch die nachstehenden Formeln dargestellt werden:



Wie man hieraus ersieht, hat jede Verbindung doch die gleich reaktionsfähige Endgruppe, nämlich die Carboxylgruppe, weshalb alle drei Molekültypen in gleicher Weise reagieren.

Die Ketten sind hinsichtlich der Carboxylgruppe auch bifunktionell, und diese Bifunktionalität ist wesentlich, wenn durch gegebenenfalls anschließende Aushärtungsreaktionen höhere Polymere erzeugt werden sollen. Die Gegenwart einer unwirksamen Endgruppe im Molekül, wie sie in der Regel bei der normalen Polymerisation erzeugt wird, genügt, um ein Kettenwachstum in der Richtung der unwirksamen Endgruppe zu vermeiden.

Die hier besprochenen aushärtbaren polymeren Produkte können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



In dieser Formel sind R und R' die nichtfunktionalen Teile der Endgruppen, welche — wie aus den spezifischen Formeln zu ersehen ist — in dem endgültigen Molekül gleich oder verschieden voneinander sein können; n ist eine ganze Zahl, welche die Anzahl der Butadienmoleküle in der Kette anzeigt. Obwohl Polybutadien, wie es aus dieser allgemeinen Formel hervorgeht, ein 1,4-Reaktionsprodukt ist, hat man doch erkannt, daß dieses nicht die einzige Art und Weise ist, in welcher eine Polymerisation des Butadiens vor sich gehen kann. Da jedoch durch die Reaktion ein vorwiegend lineares Polymerisat erzeugt wird und bei derselben etwa 75 bis 80% des monomeren Butadiens in einer 1,4-Reaktion polymerisiert werden, ist das Polymere hier in einer Form dargestellt, bei welcher angehängte Vinylgruppen fehlen. Wie bereits früher erwähnt wurde, führt die Ionen- oder die Natriumpolymerisation von Butadien vorwiegend zu einem Polybutadien mit angehängten Vinylgruppen oder Zweigketten.

Für das hier nicht beanspruchte Aushärten der erfindungsgemäß hergestellten reaktionsfähigen Polymeren sind Isocyanate, Äthylenoxyde und Imide besonders geeignet. Weiter brauchbar sind Metalloxyde, mehrwertige Alkohole, Polyamine und dergleichen polyfunktionelle Verbindungen.

Der Zahlenwert von n in der obigen Formel muß so hoch sein, daß man ein polymeres Produkt mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 500 und 15 000 bekommt. Innerhalb dieses Bereiches kann das durchschnittliche Molekulargewicht des polymeren Produkts geregelt werden, indem man die verwendeten Gesamtmengen an Starter und Modifikator ändert und weiterhin die Menge dieser Stoffe ändert, die jeweils im Verlauf der Reaktion vorhanden ist. Um eine genügend rasche Reaktion herbeizuführen, kann man beispielsweise verhältnismäßig große Mengen der Startersubstanz verwenden. Es können jedoch auch kleinere Mengen der letzteren verwendet werden, wenn von dem Modifikator entsprechend größere Mengen vertreten sind. Um einen angemessenen hohen Grad der Umwandlung zu erhalten, wird der Starter weckmäßigerweise in Teilmengen und in Abständen hinzugesetzt. Der Modifikator ist vorzugsweise ein solcher, welcher Kettenfortpflanzungsreaktionen hervorruft, die ungefähr mit dem Verbrauch des Monomeren Schritt halten. Die Reaktionsfähigkeit des Modifikators und des Monomeren kön-

nen so zueinander ausgeglichen werden, daß man Polymeren mit einem Molekulargewicht innerhalb des gewünschten Bereiches bekommt und auch eine ziemlich gleichmäßige Molekulargewichtsverteilung erreicht. So kann man beispielsweise Produkte mit einer großen Anzahl von Stoffen von sehr niedrigem Molekulargewicht und mit einem kleinen Rest sehr hochmolekularer Stoffe vermeiden. Wenn die Reaktionsfähigkeit des Modifikators von demjenigen des Monomeren deutlich verschieden ist, kann die Molekulargewichtsverteilung durch die Einstellung des Zeitmaßes bei den Zusätzen des Modifikators geregelt werden.

Beispiel 1

Ein Polybutadienpolymere mit endständiger Carboxylgruppe wurde hergestellt aus 1380 g Butadien, 100 g Dithiodibuttersäure (DTDB) und 64 g 4,4'-Azo-bis-(4-cyan-valeriansäure) (ACP), und zwar in der folgenden Weise: Der gesamte DTDB-Modifikator und ein erster Teil der Startersubstanz mit einem Gehalt von 16 g ACP, aufgelöst in einem Gemisch aus 80 g Methanol und 16 g Wasser, wurden in einen Autoklav mit einem Inhalt von 3,785 l eingebracht. Man hat mit gleichem Erfolg auch andere, nicht alkoholische, organische Lösungsmittel, z. B. Aceton zur Auflösung der ACP verwendet und kann dabei die mögliche Bildung von Estern vermeiden. Der Autoklav wurde hierauf mit dem monomeren Butadien gefüllt, verschlossen und auf eine Temperatur von 85° C gebracht. Nach 6stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur (einem Druck von 14 kg/cm² in dem verwendeten Autoklav entsprechend) wurde eine zweite Teilmenge der Startersubstanz, wie zuvor in Methanol und Wasser gelöst, unter Druck hinzugesetzt, worauf die Reaktion fortgesetzt wurde. Andere Teilmengen der Startersubstanz wurden nach Verlauf von 12 und von 18 Stunden hinzugesetzt, und das Erhitzen wurde auf die Gesamtdauer von 24 Stunden fortgesetzt. (Obwohl dieses Beispiel den absatzweisen Zusatz der ACP behandelt, so gibt es doch auch ein Verfahren mit stetiger Speisung, bei welchem die ACP über einen Zeitraum von 12 Stunden verteilt hinzugesetzt wird; dieses Verfahren wurde mit besonderem Erfolge angewandt und gestattet sogar eine bessere Regelung der Menge an Startersubstanz, die während der ganzen Reaktion jeweils vorhanden sein muß). Nach 24 Stunden waren ungefähr 40% des ursprünglich vorhandenen Monomeren umgewandelt. Das nicht zur Reaktion gekommene Butadien und Methanol wurden aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert, und das verbleibende Polymere wurde mit Methanol gewaschen, bis die nicht zur Reaktion gekommenen Säuren — DTDB und ACP — entfernt worden waren. Das flüssige Polymere wurde schließlich im Vakuum unter Rühren getrocknet, um das gesamte Methanol zu entfernen. Das Produkt war eine Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 440 Poise bei 26,67° C und einem Carboxylgehalt von 0,041 Äquivalenten je 100 g. Dieses Äquivalent entspricht einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5000. Bis zu einem gewissen Grade ist die hohe Viskosität des Produkts auf das Waschen mit Methanol zurückzuführen, weil dabei die Stoffe mit niedrigem Molekulargewicht ausgewaschen werden und die Viskosität des Polymeren durch Fraktionierung erhöht wird.

Beispiel 2

Nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Polymerisationsverfahren wurde ein flüssiges Polymerisat hergestellt, jedoch wurde bei Beendigung der Reaktion und nach Abdestillieren des nicht zur Reaktion gekommenen Butadiens und Methanols aus dem Reaktionsgemisch das Produkt mehrmals mit heißem Wasser gewaschen, bis die gesamten nicht zur Reaktion gekommenen Säuremengen — DTDB und ACP — entfernt worden waren. Das Polymere wurde dann unter Vakuum getrocknet. Die Brookfieldviskosität des Produkts belief sich auf 210 Poise bei 26,67° C, der Carboxylgehalt auf 0,68 Äquivalente je 100 g und das durchschnittliche Molekulargewicht auf 2940.

Beispiel 3

Ein Polymerisat von höherem durchschnittlichen Molekulargewicht wurde wie im Beispiel 2 hergestellt und mit Wasser gewaschen, abgesehen davon, daß an Stelle von 100 g des DTDB-Modifikators im Reaktionsgemisch wie im Beispiel 2 davon nur 75 g verwendet wurden. Das mit Wasser gewaschene Polymeren hatte eine Brookfieldviskosität von 315 Poise bei 26,67° C, einen Carboxylgehalt von 0,057 Äquivalenten je 100 g und ein Molekulargewicht von 3500.

Beispiel 4

Ein Polymerisat mit endständiger Carboxylgruppe wurde nach dem Verfahren des Beispiels 2 hergestellt. Die Reaktion erfolgte bei 85° C, der Zusatz der Startersubstanz in Abständen von je 6 Stunden, und die Ausbeute belief sich auf ungefähr 40%. Für die Herstellung wurden die folgenden Stoffe verwendet: 1380 g Butadien, 100 g p-Carboxy-methylphenoldisulfid, in Methanol gelöst, sowie 64 g ACP, welche in vier gleichen Teilmengen hinzugesetzt wurde. Die Brookfieldviskosität belief sich auf 300 Poise bei 26,67° C und das Carboxyläquivalent auf 0,05 je 100 g, einem Molekulargewicht von etwa 3600 entsprechend.

Die Art und Weise, in welcher das durchschnittliche Molekulargewicht der reaktionsfähigen Polymeren durch die Änderung der Temperatur und der vorhandenen Mengen von Modifikator und Startersubstanz modifiziert werden kann, ergibt sich aus den nachstehenden Beispielen.

Beispiel 5a

Bei Verwendung eines Ansatzes von 1380 g Butadien, 300 g DTDB und 64 g ACP, Polymerisation bei 85° C bei ungefähr 40%iger Umwandlung, unter Anwendung des Verfahrens nach Beispiel 2, erhält man ein Polymerisat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 1000.

Beispiel 5b

Bei Verwendung der gleichen Menge an Butadien, aber von 100 g DTDB und 25 g ACP, erhielt man ein Polymerisat mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 3000 bis 4000. Die Ausbeute liegt auch hier etwa zwischen 35 und 40%. Der Versuch wurde wie im Beispiel 2 ausgeführt, d. h. Waschen des Polymeren mit Wasser, jedoch bei einer Polymerisationstemperatur von 95° C. Die ACP wird in vier Teilmengen von je etwa 6 g hinzugesetzt, wobei jede Teilmenge vor dem Zusatz in etwa 6 g Wasser und 30 g Methanol gelöst wurde.

Beispiel 5c

Bei Verwendung der gleichen Menge an Butadien wie in den Beispielen 5a und 5b, bei nur 25 g DTDB und 64 g ACP, erhält man ein Polymerisat mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 12 000. Das Reaktionsverfahren war etwa das gleiche wie im Beispiel 2, bei einer Polymerisationstemperatur von 85° C und einer Ausbeute von 35 bis 40%.

Das Aushärten der aushärtbaren Polymere des oben beschriebenen Typs wird durch die nachstehenden Versuche erläutert:

Unter Verwendung des Polymerisats aus dem obigen Beispiel 1 wurde eine Reihe ausgehärteter polymerer Stoffe aus den folgenden Reaktionsgemischen hergestellt:

	A	B	C
Polymerisat aus Beispiel 1 ..	100	100	100
Feinverteilte Kohle (>Thermax<)	20	20	20
Difunktionelles Epoxyd- bzw. Äthylenoxyd-Aushärtmittel	11,7	—	—
Tri-(dimethylaminomethyl)-phenol (Aminkatalysator für Epoxyd- bzw. Äthylenoxyde)	1,2	—	—
Äthylensubstituiertes Methan mit endständiger Imidgruppe	—	10,7	—
Tris-2-methylaziridinophosphinoxid	—	—	4,7

In jedem Falle wurden diese Stoffe nach dem Zusatz in der in der Tabelle angegebenen Reihenfolge in einer Farbmühle miteinander vermischt. Das Mahlen wurde fortgesetzt, bis man ein glattes Gemisch erhalten hatte.

Das Aushärten erfolgte durch Erhitzen bei 77° C in einem Drehofen im Verlauf von 20 Stunden, wobei die Tests mit den ausgehärteten Polymeren die folgenden Resultate ergaben:

	A	B	C
Zugfestigkeit, kg/cm ²	14,56	34,86	16,45
Dehnung, %	385	270	420
Shore-Härte mit Durometer gemessen	46	68	32
Reißfestigkeit, kg/cm	5,7	14,3	8,6

Beispiel 6

Ein Polymerisat mit reaktionsfähigen endständigen Gruppen wurde nach dem im Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, abgesehen davon, daß 75 g DTDB verwendet wurden und daß die Reaktionszeit sich auf 48 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 75° C anstatt 85° C belief (bei dieser Temperatur war der Druck im Autoklav gleich 9,8 kg/cm²). Das resultierende Polymere hatte eine Viskosität von 590 Poise, ein Carboxyläquivalent von 0,44 je 100 g und ein Molekulargewicht von 4500.

100 Teile dieses Polymerisats wurden ausgehärtet in Gegenwart von 20 Gewichtsteilen Gasruß, unter Verwendung von 10,7 Gewichtsteilen eines äthylen-
iminosubstituierten Methans und Anwendung des Verfahrens nach Beispiel 5. Das resultierende Polymer
5 hatte eine Zugfestigkeit von 54,39 kg/cm², eine Dehnung von 463%, eine Shorehärte A von 75 Duro und eine Reißfestigkeit von 28,6 kg/cm.

Bei Aushärten des gleichen Polymeren mit dem gleichen Härter erhielt man die folgenden physika-
10 lischen Eigenschaften bei verschiedenen Anteilsverhältnissen zwischen dem Polymerisat mit endständiger Carboxylgruppe und dem Härter, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist:

	A	B	C
Polymeres	100	100	
Härter wie im Beispiel 5 c, Versuch B	7,3	11,1	14,6
Zugfestigkeit, kg/cm ²	8,82	39,9	40,6
Dehnung, %	75	380	367
Shore-Härte A in Duro	50	70	72
Reißfestigkeit, kg/cm	4,5	30	33,1

Im allgemeinen ergeben beim Aushärten der erfindungsgemäßen hergestellten aushärtbaren Polymeren
mittels der beschriebenen Härter die aushärtbaren Polymere mit höherer Viskosität auch die höheren
Zugfestigkeiten, und zwar wegen der dabei in Frage kommenden hohen Molekulargewichte. Vernetzung,
Polarität und sonstige Kennzeichen des Polymeren
35 können jedoch einen starken Einfluß auf die endgültigen Eigenschaften haben. Nach dem Aushärten sind die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren von dem gleichen Nutzen wie die hochmolekularen Polymeren,
40 die üblicherweise aus den darin enthaltenen Monomeren hergestellt werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte haben jedoch den großen Vorzug der leichten Handhabung und Verarbeitung, so
lange sich die Stoffe in einer Form mit geringem Molekulargewicht befinden. Beispielsweise können
45 viele kautschukartige, ausgehärtete Stoffe mit Vorteil für Überzüge verschiedener Art verwendet werden; sie sind jedoch schwierig aufzutragen, es sei denn durch Aufwalzen auf aufgerauhte oder geriffelte
Bogen bzw. Platten. Die erfindungsgemäßen hergestellten reaktionsfähigen Polymeren von geringem
50 Molekulargewicht gestatten jedoch ein Durchtränken, ein Überziehen durch Tauchen oder sogar ein Spritzen der flüssigen Stoffe auf die zu überziehende Oberfläche. Nach dem Auftragen können die Polymeren
55

dann zu dem fertigen kautschukartigen Material ausgehärtet werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Polymeren von niedrigem Molekulargewicht können
in ähnlicher Weise auch zu komplizierten Formen gegossen oder als Bindemittel bei gekapselten Vorrichtungen
5 verwendet werden. Durch das Aushärten der Polymeren bekommt man Überzüge von hohem Molekulargewicht, deren Eigenschaften denjenigen ähnlich sind, wie sie die nach der üblichen Polymerisationstechnik erzeugten Polymeren haben, da die
10 beiden Arten von Polymeren sich voneinander nur durch den geringen Anteil an Verbindungsgruppen in dem Molekül des ausgehärteten erfindungsgemäß hergestellten Polymeren unterscheiden.

Die ausgezeichneten Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polybutadiene zeigt ein Vergleich
mit den nach anderen Methoden hergestellten Polybutadienen. Bei Anwendung der Natriumpolymerisation
20 und einer Temperatur von 80° C erhält man ein Polybutadien, bei welchem 62% des Monomeren durch 1,2-Addition polymerisiert sind. Ein derartiges Polymerisat hat eine Kältefestigkeit T_g von etwa
-54° C. Die ausgehärteten erfindungsgemäßen Polybutadiene mit endständiger Carboxylgruppe, wobei
25 die Polymerisation bei einer Temperatur von etwa 85° C vor sich geht, zeigten G_{10000} -Werte von unter
-76° C, die an den Punkt der Kältefestigkeit (T_g) nahe herankommen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von endgruppenmodifizierten Butadienpolymerisaten durch Polymerisation von Butadien in Gegenwart von als Endgruppen eintretenden Startern und Modifikatoren mit Bis-Typ-Struktur, dadurch gekennzeichnet,
daß man zur Herstellung flüssiger Butadienpolymerisate eines Molekulargewichts von 500 bis 15 000 sowohl als freie Radikale bildenden Starter als auch als Modifikator solche Verbindungen mit Bis-Typ-Struktur verwendet, die
endständig Carboxylgruppen aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Startersubstanz ω, ω' -Azo-bis-(ω -cyanalkancarbonsäuren) und als Modifikator ω, ω' -Dithio-bis-(alkancarbonsäuren) verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Modifikator nach dem Initiator zugibt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
J. Polym. Sci., Bd. 17, S. 221 bis 246, 319 bis 340;
USA.-Patentschrift Nr. 2 844 632.